


8

(19)  **Europäisches Patentamt**  
**European Patent Office**  
**Office européen des brevets**



(11) **EP 1 106 600 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**13.06.2001 Patentblatt 2001/24**

(51) Int Cl.7: **C07C 209/26**

(21) Anmeldenummer: **00124609.9**

(22) Anmeldetag: **10.11.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU**  
**MC NL PT SE TR**  
 Benannte Erstattungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

- Neuhauser, Horst, Dr.  
37373 Dudenhofen (DE)
- Funke, Frank, Dr.  
67227 Frankenthal (DE)
- Schunk, Stephan Andreas  
69115 Heidelberg (DE)
- Melder, Johann-Peter, Dr.  
67459 Böhl-Iggelheim (DE)
- Eger, Knut, Dr.  
67117 Limburgerhof (DE)
- Hesse, Michael, Dr.  
67549 Worms (DE)
- Wulff-Döring, Joachim, Dr.  
67105 Schifferstadt (DE)

(30) Priorität: **06.12.1999 DE 19958700**

(71) Anmelder: **BASF AKTIENGESellschaft**  
**67056 Ludwigshafen (DE)**

- (72) Erfinder:
- Nouwen, Jan, Dr.  
64653 Lorsch (DE)
  - Höhn, Arthur, Dr.  
67281 Kirchheim (DE)

(54) **Verfahren zur Herstellung von Aminen**

(57) Herstellung von Aminen durch Umsetzung von Aldehyden oder Ketonen bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck mit Stickstoffverbindungen, ausgewählt aus der Gruppe Ammoniak, primäre und sekundäre Amine, und mit Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators, wobei die katalytisch aktive Masse des Katalysators nach dessen Herstellung und vor der Behandlung mit Wasserstoff

des Nickels, berechnet als NiO, wobei das Molverhältnis von Nickel zu Kupfer größer 1 ist,

5 bis 50 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kobalts, berechnet als CoO,

0 bis 5 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Molybdäns, berechnet als MoO<sub>3</sub>, und 0 bis 10 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Aluminiums und/oder Mangans, berechnet als Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw. MnO<sub>2</sub>, enthält.

22 bis 45 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Zirkoniums, berechnet als ZrO<sub>2</sub>,

1 bis 30 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, berechnet als CuO,

5 bis 50 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen

EP 1 106 600 A2

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aminen durch Umsetzung von Aldehyden oder Ketonen bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck mit Stickstoffverbindungen, ausgewählt aus der Gruppe Ammoniak, primäre und sekundäre Amine, und mit Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators.

[0002] Aus der EP-A-514 692 sind Kupfer, Nickel und/oder Kobalt, Zirkonium- und/oder Aluminiumoxid enthaltende Katalysatoren zur katalytischen Aminierung von Alkoholen in der Gasphase mit Ammoniak oder primären Aminen und Wasserstoff bekannt.

[0003] Diese Patentanmeldung lehrt, dass bei diesen Katalysatoren das Atomverhältnis von Nickel zu Kupfer 0,1 bis 1,0, bevorzugt 0,2 bis 0,5 (Seite 2, Zeilen 47 bis 48; vergl. auch loc. cit.: Beispiel 1), betragen muss, da ansonsten bei der Aminierung von Alkoholen in erhöhtem Maße ausbeutemindernde Nebenprodukte auftreten (loc. cit.: Beispiele 6 und 12). Als Träger wird bevorzugt Aluminiumoxid (loc. cit.: Beispiele 1 bis 5 und 7 bis 11) verwendet.

[0004] Aus der EP-A-392 049 sind Katalysatoren, die sauerstoffhaltige Zirkonium-, Kupfer-, Kobalt- und Nickelverbindungen enthalten, und Verfahren zur hydrierenden Aminierung von Alkoholen oder Carbonylverbindungen bekannt. Der bevorzugte Zirkoniumoxidgehalt dieser Katalysatoren beträgt 70 bis 80 Gew.-% (loc. cit.: Seite 2, letzter Absatz; Seite 3, 3. Absatz; Beispiele). Diese Katalysatoren zeichnen sich zwar durch eine gute Aktivität und Selektivität aus, besitzen allerdings verbesserungswürdige Standzeiten.

[0005] Aus der EP-A-695 572 und der EP-A-697 395 sind Nickel-, Kupfer-, Zirkonium- und Molybdänoxid enthaltende Katalysatoren zur katalytischen Aminierung von Alkoholen mit Stickstoffverbindungen in Gegenwart von Wasserstoff bekannt.

[0006] Aus der älteren deutschen Anmeldung Nr. 99110960.5 vom 12.03.99 sind Nickel-, Kupfer- und Zirkoniumoxid enthaltende Katalysatoren zur katalytischen Aminierung von Aldehyden oder Ketonen mit Stickstoffverbindungen in Gegenwart von Wasserstoff bekannt. Die Katalysatoren enthalten bevorzugt keine katalytisch aktiven Mengen an Kobalt. Diese Katalysatoren zeichnen sich zwar durch eine gute Aktivität aus, besitzen allerdings verbesserungswürdige mechanische Stabilitäten und Selektivitäten.

[0007] Die EP-A-905 122 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aminen durch Umsetzung von primären oder sekundären Alkoholen mit Stickstoffverbindungen, ausgewählt aus der Gruppe Ammoniak, primäre und sekundäre Amine, bei erhöhten Temperaturen und Drücken mit Wasserstoff in Gegenwart von Katalysatoren enthaltend Zirkonium, Kupfer und Nickel und kein Kobalt.

[0008] Die ältere europäische Anmeldung Nr. 99111282.2 vom 10.05.99 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aminen durch Umsetzung von primären oder sekundären Alkoholen mit Stickstoffverbindungen, ausgewählt aus der Gruppe Ammoniak, primäre und sekundäre Amine, bei erhöhten Temperaturen und Drücken mit Wasserstoff in Gegenwart von Katalysatoren enthaltend Zirkonium, Kupfer, Nickel und Kobalt.

[0009] Die ältere deutsche Anmeldung Nr. 19859776.2 vom 23.12.98 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Aminen durch Umsetzung von primären oder sekundären Alkoholen, Aldehyden oder Ketonen mit Stickstoffverbindungen bei erhöhten Temperaturen und Drücken in Gegenwart von Wasserstoff und eines Katalysators enthaltend Kupfer und sauerstoffhaltige Verbindungen des Titans, wobei man den Katalysator in Form von Formkörpern einsetzt, die unter Zusatz von metallischem Kupferpulver hergestellt wurden.

[0010] DE-A-28 38 184 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung tertiärer Amine durch Umsetzung sekundärer Amine mit Alkoholen oder Carbonylverbindungen unter hydrierenden Bedingungen in der Gasphase, indem man die Umsetzung an einem Kupferkatalysator vornimmt, der durch thermische Zersetzung und Reduktion eines basischen Kupfer-Aluminium-Carbonats erhalten worden ist.

[0011] Nachteilig an den Verfahren des Stands der Technik ist, dass bei der aminierenden Hydrierung von Aldehyden oder Ketonen zu geringe Selektivitäten und Ausbeuten erreicht werden und/oder die Katalysatoren eine ungenügende Aktivität und/oder Stabilität unter den Reaktionsbedingungen aufweisen.

[0012] Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, unter Abhilfe der Nachteile des Stands der Technik die Wirtschaftlichkeit bisheriger Verfahren zur hydrierenden Aminierung von Aldehyden und Ketonen zu verbessern. Es sollten Katalysatoren gefunden werden, die technisch in einfacher Weise herzustellen sind und die es erlauben, die hydrierende Aminierung von Aldehyden und Ketonen mit höherem Aldehyd- bzw. Keton-Umsatz, insbesondere Aldehyd- bzw.

[0013] Keton-Umsätzen von 90 bis 100 %, hoher Ausbeute, hoher Selektivität, insbesondere Selektivitäten von 95 bis 100 % (bezogen auf den Aldehyd bzw. das Keton), und hoher Katalysatorstandzeit bei gleichzeitig hoher mechanischer Stabilität des Katalysatorformkörpers (z. B. gemessen als Seilendruckfestigkeit) durchzuführen. Die Katalysatoren sollen demnach eine hohe Aktivität und unter den Reaktionsbedingungen eine hohe chemische und mechanische Stabilität aufweisen.

[0014] Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Aminen durch Umsetzung von Aldehyden oder Ketonen bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck mit Stickstoffverbindungen, ausgewählt aus der Gruppe Ammoniak, primäre und sekundäre Amine, und mit Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators gefunden, welches dadurch ge-

kennzeichnet ist, dass die katalytisch aktive Masse des Katalysators nach dessen Herstellung und vor der Behandlung mit Wasserstoff 22 bis 45 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Zirkoniums, berechnet als  $ZrO_2$ ,

1 bis 30 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, berechnet als  $CuO$ ,

5 bis 50 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Nickels, berechnet als  $NiO$ , wobei das Molverhältnis von Nickel zu Kupfer größer 1 ist,

5 bis 50 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kobalts, berechnet als  $CoO$ ,

0 bis 5 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Molybdäns, berechnet als  $MoO_3$ ,

und 0 bis 10 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Aluminiums und/oder Mangans, berechnet als  $Al_2O_3$  bzw.  $MnO_2$ , enthält.

[0015] Im allgemeinen werden im erfindungsgemäßen Verfahren die Katalysatoren bevorzugt in Form von Katalysatoren eingesetzt, die nur aus katalytisch aktiver Masse und gegebenenfalls einem Verformungshilfsmittel (wie z. B. Graphit oder Stearinsäure), falls der Katalysator als Formkörper eingesetzt wird, bestehen, also keine weiteren katalytisch inaktiven Begleitstoffe enthalten.

[0016] Die katalytisch aktive Masse kann nach Mahlung als Pulver oder als Splitt in das Reaktionsgefäß eingebracht oder bevorzugt, nach Mahlung, Vermischung mit Formhilfsmitteln, Formung und Temperung, als Katalysatorformkörper - beispielsweise als Tabletten, Kugeln, Ringe, Extrudate (z. B. Stränge) - in den Reaktor eingebracht werden.

[0017] Die Konzentrationsangaben (in Gew.-%) der Komponenten des Katalysators beziehen sich jeweils - falls nicht anders angegeben - auf die katalytisch aktive Masse des hergestellten Katalysators nach dessen letzter Wärmebehandlung und vor der Behandlung mit Wasserstoff.

[0018] Die katalytisch aktive Masse des Katalysators, nach dessen letzter Wärmebehandlung und vor der Behandlung mit Wasserstoff, ist als die Summe der Massen der katalytisch aktiven Bestandteile und der Trägermaterialien definiert und enthält im wesentlichen sauerstoffhaltige Verbindungen des Zirkoniums, sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, sauerstoffhaltige Verbindungen des Nickels, sauerstoffhaltige Verbindungen des Kobalts sowie optional sauerstoffhaltige Verbindungen des Molybdäns und/oder sauerstoffhaltige Verbindungen des Aluminiums und/oder sauerstoffhaltige Verbindungen des Mangans.

[0019] Die Summe der o.g. katalytisch aktiven Bestandteile und der o.g. Trägermaterialien in der katalytisch aktiven Masse, berechnet als  $ZrO_2$ ,  $CuO$ ,  $NiO$ ,  $CoO$ ,  $MoO_3$ ,  $Al_2O_3$  und  $MnO_2$ , beträgt üblicherweise 70 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 80 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt 90 bis 100 Gew.-%, insbesondere 95 bis 100 Gew.-%, ganz besonders 100 Gew.-%.

[0020] Die katalytisch aktive Masse der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Katalysatoren kann weiterhin ein oder mehrere Elemente (Oxidationsstufe 0) oder deren anorganische oder organische Verbindungen, ausgewählt aus den Gruppen I A bis VI A und I B bis VII B und VIII des Periodensystems, enthalten.

[0021] Beispiele für solche Elemente bzw. deren Verbindungen sind:

Übergangsmetalle, wie Re bzw. Rheniumoxide, Cr bzw. Chromoxide, W bzw. Wolframoxide, Ta bzw. Tantaloxide, Nb bzw. Nioboxide oder Nioboxalat, V bzw. Vanadiumoxide bzw. Vanadylpyrophosphat, Lanthanide, wie Ce bzw.  $CeO_2$  oder Pr bzw.  $Pr_2O_3$ , Alkalimetallalloxide, wie  $Na_2O$ , Alkalimetallcarbonate, wie  $Na_2CO_3$  und  $K_2CO_3$ , Erdalkalimetallalloxide, wie SrO, Erdalkalimetallcarbonate, wie  $MgCO_3$ ,  $CaCO_3$  und  $BaCO_3$ , Boroxid ( $B_2O_3$ ).

Die katalytisch aktive Masse der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Katalysatoren enthält nach dessen Herstellung und vor der Behandlung mit Wasserstoff 22 bis 45 Gew.-%, bevorzugt 22 bis 39 Gew.-%, besonders bevorzugt 25 bis 39 Gew.-%, sauerstoffhaltige Verbindungen des Zirkoniums, berechnet als  $ZrO_2$ ,

1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%, sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, berechnet als  $CuO$ ,

5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 45 Gew.-%, besonders bevorzugt 21 bis 40 Gew.-%, sauerstoffhaltige Verbindungen des Nickels, berechnet als  $NiO$ , wobei das Molverhältnis Nickel zu Kupfer größer 1, bevorzugt größer 1,2, besonders bevorzugt 1,5 bis 8,5, ist,

5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 45 Gew.-%, besonders bevorzugt 21 bis 40 Gew.-%, sauerstoffhaltige Verbindungen des Kobalts, berechnet als  $CoO$ ,

0 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-%, sauerstoffhaltige Verbindungen des Molybdäns, berechnet als  $\text{MoO}_3$ , und

0 bis 10 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Aluminiums und/oder Mangans, berechnet als  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{MnO}_2$ , wobei das Gewichtsverhältnis der sauerstoffhaltigen Verbindungen des Zirkoniums, berechnet als  $\text{ZrO}_2$ , zu den sauerstoffhaltigen Verbindungen des Aluminiums und/oder Mangans, berechnet als  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{MnO}_2$ , bevorzugt mindestens 2,5, besonderes bevorzugt mindestens 5, beträgt, ganz besonderes bevorzugt 0 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Aluminiums und/oder Mangans.

[0022] Bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren Katalysatoren eingesetzt, deren katalytisch aktive Masse nach dessen Herstellung und vor der Behandlung mit Wasserstoff 5 bis 15 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, berechnet als  $\text{CuO}$ , und in Summe 35 bis 69 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Nickels, berechnet als  $\text{NiO}$ , und sauerstoffhaltige Verbindungen des Kobalts, berechnet als  $\text{CoO}$ , enthält, wobei der Gehalt an sauerstoffhaltigen Verbindungen des Kobalts, berechnet als  $\text{CoO}$ , bezogen auf die Summe an sauerstoffhaltigen Verbindungen des Nickels, berechnet als  $\text{NiO}$ , und sauerstoffhaltigen Verbindungen des Kobalts, berechnet als  $\text{CoO}$ , mindestens 1,7 Gew.-%, insbesondere mindestens 12,0 Gew.-%, ganz besonders mindestens 40 Gew.-%, beträgt.

[0023] Zur Herstellung der Katalysatoren sind verschiedene Verfahrenswesen möglich. Sie sind beispielsweise durch Pektisieren pulveriger Mischungen der Hydroxide, Carbonate, Oxide und/oder anderer Salze der Komponenten mit Wasser und nachfolgendes Extrudieren und Tempern (Wärmebehandlung) der so erhaltenen Masse erhältlich.

[0024] Im allgemeinen werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren jedoch Fällungsmethoden angewandt. So können sie beispielsweise durch eine gemeinsame Fällung der Nickel-, Kobalt- und Kupferkomponenten aus einer diese Elemente enthaltenden, wässrigen Salzlösung mittels Mineralbasen in Gegenwart einer Aufschlammung einer schwerlöslichen, sauerstoffhaltigen Zirkoniumverbindung und anschließendes Waschen, Trocknen und Calcinieren des erhaltenen Präzipitats erhalten werden. Als schwerlösliche, sauerstoffhaltige Zirkoniumverbindungen können beispielsweise Zirkoniumdioxid, Zirkoniumoxydhydrat, Zirkoniumphosphate, -borate undsilikate Verwendung finden. Die Aufschlämmungen der schwerlöslichen Zirkoniumverbindungen können durch Suspendieren feinkörniger Pulver dieser Verbindungen in Wasser unter kräftigem Rühren hergestellt werden. Vorteilhaft werden diese Aufschlämmungen durch Ausfällen der schwerlöslichen Zirkoniumverbindungen aus wässrigen Zirkoniumsalzlösungen mittels Mineralbasen erhalten.

[0025] Insbesondere werden die erfindungsgemäßen Katalysatoren über eine gemeinsame Fällung (Mischfällung) aller ihrer Komponenten hergestellt. Dazu wird zweckmäßigerweise eine die Katalysatorkomponenten enthaltende, wässrige Salzlösung in der Wärme und unter Rühren so lange mit einer wässrigen Mineralbase, insbesondere einer Alkalimetallbase - beispielsweise Natriumcarbonat, Natriumhydroxid, Kaliumcarbonat oder Kaliumhydroxid - versetzt, bis die Fällung vollständig ist. Die Art der verwendeten Salze ist im allgemeinen nicht kritisch: Da es bei dieser Vorgehensweise vornehmlich auf die Wasserlöslichkeit der Salze ankommt, ist ein Kriterium ihre zur Herstellung dieser verhältnismäßig stark konzentrierten Salzlösungen erforderliche gute Wasserlöslichkeit. Es wird als selbstverständlich erachtet, dass bei der Auswahl der Salze der einzelnen Komponenten natürlich nur Salze mit solchen Anionen gewählt werden, die nicht zu Störungen führen, sei es, indem sie unerwünschte Fällungen verursachen oder indem sie durch Komplexbildung die Fällung erschweren oder verhindern.

[0026] Die bei diesen Fällungsreaktionen erhaltenen Niederschläge sind im allgemeinen chemisch uneinheitlich und bestehen u.a. aus Mischungen der Oxide, Oxidhydrate, Hydroxide, Carbonate und unlöslichen und basischen Salze der eingesetzten Metalle. Es kann sich für die Filterbarkeit der Niederschläge als günstig erweisen, wenn sie gealtert werden, d.h. wenn man sie noch einige Zeit nach der Fällung, gegebenenfalls in Wärme oder unter Durchleiten von Luft, sich selbst überläßt.

[0027] Die nach diesen Fällungsverfahren erhaltenen Niederschläge werden wie üblich zu den erfindungsgemäßen Katalysatoren weiterverarbeitet. Nach dem Waschen werden sie im allgemeinen bei 80 bis 200 °C, vorzugsweise bei 100 bis 150 °C, getrocknet und danach calciniert. Die Calcinierung (Wärmebehandlung) wird im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 300 und 800 °C, vorzugsweise bei 400 bis 600 °C, insbesondere bei 450 bis 550 °C ausgeführt.

[0028] Nach der Calcinierung wird der Katalysator zweckmäßigerweise konditioniert, sei es, dass man ihn durch Vermahlen auf eine bestimmte Korngröße einstellt oder dass man ihn nach seiner Vermahlung mit Formhilfsmitteln wie Graphit oder Stearinsäure vermischt, mittels einer Tablettenpresse zu Formlingen verpreßt und temperiert (Wärmebehandlung). Die Temperaturren entsprechen dabei im allgemeinen den Temperaturen bei der Calcinierung.

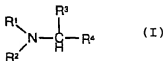
[0029] Die auf diese Weise hergestellten Katalysatoren enthalten die katalytisch aktiven Metalle in Form eines Gemisches ihrer sauerstoffhaltigen Verbindungen, d.h. insbesondere als Oxide und Mischoxide.

[0030] Die hergestellten Katalysatoren können als solche gelegert werden. Vor ihrem Einsatz als Katalysatoren zur hydrierenden Aminierung von Aldehyden oder Ketonen werden sie üblicherweise durch Behandlung mit Wasserstoff vorreduziert. Sie können jedoch auch ohne diese Vorreduktion eingesetzt werden, wobei sie dann unter den Bedingungen der hydrierenden Aminierung durch den im Reaktor vorhandenen Wasserstoff reduziert werden. Zur Vorre-

duktion werden die Katalysatoren im allgemeinen zunächst bei 150 bis 200 °C über einen Zeitraum von 12 bis 20 Stunden einer Stickstoff-Wasserstoff-Atmosphäre ausgesetzt und anschließend noch bis zu ca. 24 Stunden bei 200 bis 400 °C in einer Wasserstoffatmosphäre behandelt. Bei dieser Vorreduktion wird ein Teil der in den Katalysatoren vorliegenden sauerstoffhaltigen Metallverbindungen zu den entsprechenden Metallen reduziert, so dass diese gemeinsam mit den verschiedenartigen Sauerstoffverbindungen in der aktiven Form des Katalysators vorliegen.

[0031] Ein besonderer Vorteil der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Katalysatoren ist deren mechanische Stabilität, d.h. deren Härte. Die mechanische Stabilität kann durch die Messung der sogenannten Seitendruckfestigkeit bestimmt werden. Hierzu wird der Katalysatorformkörper, z. B. die Katalysatortablette, zwischen zwei parallelen Platten mit zunehmender Kraft belastet, wobei diese Belastung z. B. auf der Mantelseite von Katalysatortabletten erfolgen kann, bis ein Bruch des Katalysatorformkörpers eintritt. Die beim Bruch des Katalysatorformkörpers registrierte Kraft ist die Seitendruckfestigkeit.

[0032] Amine der allgemeinen Formel I



in der

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>

Wasserstoff, C<sub>1-20</sub>-Alkyl, C<sub>3-12</sub>-Cycloalkyl, Aryl, C<sub>7-20</sub>-Arylalkyl und C<sub>7-20</sub>-Alkylaryl oder gemeinsam (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-X-

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>

Wasserstoff, Alkyl, wie C<sub>1-200</sub>-Alkyl, Cycloalkyl, wie C<sub>3-12</sub>-Cycloalkyl, Hydroxyalkyl, wie C<sub>1-20</sub>-Hydroxyalkyl, Aminoalkyl, wie C<sub>1-20</sub>-Aminoalkyl, Hydroxyalkylaminoalkyl, wie C<sub>1-20</sub>-Hydroxyalkylaminoalkyl, Alkoxyalkyl, wie C<sub>2-30</sub>-Alkoxyalkyl, Dialkylaminoalkyl, wie C<sub>3-30</sub>-Dialkylaminoalkyl, Alkylaminoalkyl, wie C<sub>2-30</sub>-Alkylaminoalkyl, R<sup>5</sup>-(OCR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>CR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>)<sub>n</sub>-(OCR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>), Aryl, Heteroaryl, Arylalkyl, wie C<sub>7-20</sub>-Arylalkyl, Heteroarylalkyl, wie C<sub>4-20</sub>-Heteroarylalkyl, Alkylaryl, wie C<sub>7-20</sub>-Alkylaryl, Alkylheteroaryl, wie C<sub>4-20</sub>-Alkylheteroaryl und Y-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-NR<sup>5</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> oder gemeinsam (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-X-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub> oder

R<sup>2</sup> und R<sup>4</sup>

gemeinsam (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-X-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>,

R<sup>5</sup>, R<sup>10</sup>

Wasserstoff, C<sub>1-4</sub>-Alkyl, C<sub>7-40</sub>-Alkylphenyl,

R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>

Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

X

CH<sub>2</sub>, CHR<sup>5</sup>, Sauerstoff (O), Schwefel (S) oder NR<sup>5</sup>,

Y

N(R<sup>10</sup>)<sub>2</sub>, Hydroxy, C<sub>2-20</sub>-Alkylaminoalkyl oder C<sub>3-20</sub>-Dialkylaminoalkyl,

n

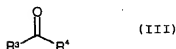
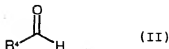
eine ganze Zahl von 1 bis 30 und

j, k, l, m, q

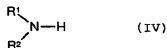
eine ganze Zahl von 1 bis 4,

bedeuten, sind wirtschaftlich von besonderem Interesse.

[0033] Das erfindungsgemäße Verfahren findet daher bevorzugt zur Herstellung der Amine I Anwendung, indem man Aldehyde oder Ketone der Formel II bzw. III



mit Stickstoffverbindungen der allgemeinen Formel IV



wobei  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  die oben genannten Bedeutungen haben, umgesetzt.

[0034] Wie aus den Definitionen für die Reste  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^4$  hervorgeht, kann die Umsetzung auch intramolekular in einem entsprechenden Aminoketon oder Aminoaldehyd erfolgen.

[0035] Die Substituenten  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$ ,  $\text{R}^8$ ,  $\text{R}^9$ ,  $\text{R}^{10}$ , die Variablen X, Y, und die Indizes j, k, l, m, n und q in den Verbindungen I, II, III und IV haben unabhängig voneinander folgende Bedeutungen:

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$ ,  $\text{R}^8$ ,  $\text{R}^9$ ,  $\text{R}^{10}$

- Wasserstoff (H),

$\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$

- $\text{C}_{1-200}$ -Alkyl, bevorzugt  $\text{C}_{1-14}$ -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, Cyclohexylmethyl, n-Octyl, iso-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Decyl, 2-n-Propyl-n-heptyl, n-Tridecyl, 2-n-Butyl-n-nonyl und 3-n-Butyl-n-nonyl, besonders bevorzugt iso-Propyl, 2-Ethylhexyl, n-Decyl, 2-n-Propyl-n-heptyl, n-Tridecyl, 2-n-Butyl-n-nonyl und 3-n-Butyl-n-nonyl sowie bevorzugt  $\text{C}_{40-200}$ -Alkyl, wie Polybutyl, Polyisobutyl, Polypropyl, Polyisopropyl und Polyethyl, besonders bevorzugt Polybutyl und Polyisobutyl,
- $\text{C}_{1-20}$ -Hydroxyalkyl, bevorzugt  $\text{C}_{1-8}$ -Hydroxyalkyl, besonders bevorzugt  $\text{C}_{1-4}$ -Hydroxyalkyl, wie Hydroxymethyl, 1-Hydroxyethyl, 2-Hydroxyethyl, 1-Hydroxy-n-propyl, 2-Hydroxy-n-propyl, 3-Hydroxy-n-propyl und 1-Hydroxy-methyl-ethyl,
- $\text{C}_{1-20}$ -Aminoalkyl, bevorzugt  $\text{C}_{1-8}$ -Aminoalkyl, wie Aminomethyl, 2-Aminoethyl, 2-Amino-1,1-dimethylethyl, 2-Amino-n-propyl, 3-Amino-n-propyl, 4-Amino-n-butyl, 5-Amino-n-pentyl, N-(Aminoethyl)aminoethyl und N-(Aminoethyl) aminomethyl,
- $\text{C}_{1-20}$ -Hydroxyalkylaminoalkyl, bevorzugt  $\text{C}_{1-8}$ -Hydroxyalkylaminoalkyl, wie (2-Hydroxyethylamino)methyl, 2-(2-Hydroxyethylamino)ethyl und 3-(2-Hydroxyethylamino)propyl,
- $\text{C}_{2-300}$ -Alkoxyalkyl, bevorzugt  $\text{C}_{2-20}$ -Alkoxyalkyl, besonders bevorzugt  $\text{C}_{2-8}$ -Alkoxyalkyl, wie Methoxymethyl, Ethoxymethyl, n-Propoxymethyl, iso-Propoxymethyl, n-Butoxymethyl, iso-Butoxymethyl, sec.-Butoxymethyl, tert.-Butoxymethyl, 1-Methoxyethyl und 2-Methoxyethyl, besonders bevorzugt  $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkoxyalkyl, wie Methoxymethyl, Ethoxymethyl, n-Propoxymethyl, iso-Propoxymethyl, n-Butoxymethyl, iso-Butoxymethyl, sec.-Butoxymethyl, tert.-Butoxymethyl, 1-Methoxyethyl und 2-Methoxyethyl,
- $\text{R}^5$ -  $(\text{OCR}^6\text{R}^7\text{CR}^8\text{R}^9)_n$ -  $(\text{OCR}^6\text{R}^7)$ , bevorzugt  $\text{R}^5$ -  $(\text{OCHR}^7\text{CHR}^8)_n$ -  $(\text{OCR}^6\text{R}^7)$ , besonders bevorzugt  $\text{R}^5$ -  $(\text{OCH}_2\text{CHR}^8)_n$ -  $(\text{OCR}^6\text{R}^7)$ ,

- C<sub>3-30</sub>-Dialkylaminoalkyl, bevorzugt C<sub>3-20</sub>-Dialkylaminoalkyl, besonders bevorzugt C<sub>3-10</sub>-N,N-Dialkylaminoalkyl, wie N,N-Dimethylaminomethyl, 2-(N,N-Dibutylamino)methyl, 2-(N,N-Dimethylamino)ethyl, 2-(N,N-Diethylamino)ethyl, 2-(N,N-Dibutylamino)ethyl, 2-(N,N-Di-n-propylamino)ethyl und 2-(N,N-Di-isopropylamino)ethyl, (R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>N-(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>.
  - C<sub>2-30</sub>-Alkylaminoalkyl, bevorzugt C<sub>2-20</sub>-Alkylaminoalkyl, besonders bevorzugt C<sub>2-8</sub>-Alkylaminoalkyl, wie Methylaminomethyl, Methylaminoethyl, Ethylaminomethyl, Ethylaminoethyl und iso-Propylaminoethyl, (R<sup>3</sup>)HN-(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>.
  - Y-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-NR<sup>5</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>.
  - C<sub>4-20</sub>-Heteroarylalkyl, wie Pyrid-2-yl-methyl, Furan-2-yl-methyl, Pyrrol-3-yl-methyl und Imidazol-2-yl-methyl,
  - C<sub>4-20</sub>-Alkylheteroaryl, wie 2-Methyl-3-pyridinyl, 4,5-Dimethylimidazol-2-yl, 3-Methyl-2-furanyl und 5-Methyl-2-pyrazinyl,
  - Heteroaryl, wie 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl, Pyrazinyl, Pyrrol-3-yl, Imidazol-2-yl, 2-Furanyl und 3-Furanyl,
  - R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>.
  - C<sub>3-12</sub>-Cycloalkyl, bevorzugt C<sub>3-8</sub>-Cycloalkyl, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl, besonders bevorzugt Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cyclooctyl,
  - Aryl, wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl und 9-Anthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl,
  - C<sub>7-20</sub>-Alkylaryl, bevorzugt C<sub>7-12</sub>-Alkylphenyl, wie 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,5-Dimethylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 3,4-Dimethylphenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 2,3,4-Trimethylphenyl, 2,3,5-Trimethylphenyl, 2,3,6-Trimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2-Ethylphenyl, 3-Ethylphenyl, 4-Ethylphenyl, 2-n-Propylphenyl, 3-n-Propylphenyl und 4-n-Propylphenyl,
  - C<sub>7-20</sub>-Arylalkyl, bevorzugt C<sub>7-12</sub>-Phenylalkyl, wie Benzyl, p-Methoxybenzyl, 3,4-Dimethoxybenzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenylpropyl, 3-Phenylpropyl, 1-Phenylbutyl, 2-Phenylbutyl, 3-Phenylbutyl und 4-Phenylbutyl, besonders bevorzugt Benzyl, 1-Phenethyl und 2-Phenethyl,
  - R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> oder R<sup>2</sup> und R<sup>4</sup> gemeinsam eine - (CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>- (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-Gruppe, wie - (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>13</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>17</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>18</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>19</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>20</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>21</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>22</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>23</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>24</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>25</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>26</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>27</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>28</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>29</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>30</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>31</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>32</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>33</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>34</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>35</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>36</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>37</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>38</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>39</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>40</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>41</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>42</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>43</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>44</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>45</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>46</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>47</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>48</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>49</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>50</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>51</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>52</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>53</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>54</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>55</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>56</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>57</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>58</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>59</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>60</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>61</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>62</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>63</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>64</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>65</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>66</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>67</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>68</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>69</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>70</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>71</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>72</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>73</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>74</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>75</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>76</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>77</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>78</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>79</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>80</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>81</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>82</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>83</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>84</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>85</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>86</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>87</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>88</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>89</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>90</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>91</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>92</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>93</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>94</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>95</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>96</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>97</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>98</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>99</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>100</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>101</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>102</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>103</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>104</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>105</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>106</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>107</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>108</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>109</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>110</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>111</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>112</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>113</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>114</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>115</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>116</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>117</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>118</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>119</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>120</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>121</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>122</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>123</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>124</sub><sup>-</sup>, - (CH<sub>2</sub>)<sub>125</sub><sup>-</sup>

phenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4-, 3,5-Dinonylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4- und 3,5-Didecylphenyl,

R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>

- Methyl oder Ethyl, bevorzugt Methyl,

X

- CH<sub>2</sub>, CHR<sup>5</sup>, Sauerstoff (O), Schwefel (S) oder NR<sup>5</sup>, bevorzugt CH<sub>2</sub> und O,

Y

- N(R<sup>10</sup>)<sub>2</sub>, bevorzugt NH<sub>2</sub> und N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,

- Hydroxy,

- C<sub>2-20</sub>-Alkylaminoalkyl, bevorzugt C<sub>2-18</sub>-Alkylaminoalkyl, wie Methylaminomethyl, Methylaminoethyl, Ethylaminomethyl, Ethylaminoethyl und iso-Propylaminomethyl,

- C<sub>3-20</sub>-Dialkylaminoalkyl, bevorzugt C<sub>3-18</sub>-Dialkylaminoalkyl, wie Dimethylaminomethyl, Dimethylaminoethyl, Diethylaminomethyl, Di-n-propylaminomethyl und Di-iso-propylaminomethyl, j, l

- eine ganze Zahl von 1 bis 4 wie 1, 2, 3 und 4, bevorzugt 2 und 3, besonders bevorzugt 2,

k, m, q

- eine ganze Zahl von 1 bis 4 wie 1, 2, 3 und 4, bevorzugt 2, 3 und 4, besonders bevorzugt 2 und 3,

n

- eine ganze Zahl von 1 bis 10, bevorzugt eine ganze Zahl von 1 bis 8 wie 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8, besonders bevorzugt eine ganze Zahl von 1 bis 6 wie 1, 2, 3, 4, 5 oder 6.

[0036] Als im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbare Ketone eignen sich praktisch alle aliphatischen und aromatischen Ketone. Die aliphatischen Ketone können geradkettig, verzweigt oder zyklisch sein, die Ketone können Heteroatome enthalten. Hinsichtlich der Kohlenstoffzahl der aminierbaren Ketone sind bislang keine Beschränkungen bekannt. Die Ketone können ferner Substituenten tragen, welche sich unter den Bedingungen der hydrierenden Aminierung inert verhalten, beispielsweise Alkoxy-, Alkenyloxy-, Alkylamino- oder Dialkylaminogruppen. Sollen mehrwertige Ketone aminiert werden, so hat man es über die Steuerung der Reaktionsbedingungen in der Hand, Aminoketone, Aminoalkohole, cyclische Amine oder mehrfach aminierte Produkte zu erhalten.

[0037] Bevorzugt werden beispielsweise die folgenden Ketone aminierend hydriert:

[0038] Aceton, Ethylmethylketon, Methylvinylketon, Isobutylmethylketon, 3-Methylbutan-2-on, Diethylketon, Tetralon, Acetophenon, p-Methyl-acetophenon, p-Methoxy-acetophenon, m-Methoxy-acetophenon, 1-Acetyl-naphthalin, 2-Acetyl-naphthalin, 1-Phenyl-3-butanon, Cyclobutanon, Cyclopentanon, Cyclopentanon, Cyclohexanon, Cyclohexanon, 2,6-Dimethylcyclohexanon, Cycloheptanon, Cyclododecanon, Acetylacetone, Methylglyoxal und Benzophenon.

[0039] Als im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbare Aldehyde eignen sich praktisch alle aliphatischen und aromatischen Aldehyde. Die aliphatischen Aldehyde können geradkettig, verzweigt oder zyklisch sein, die Aldehyde können Heteroatome enthalten. Hinsichtlich der Kohlenstoffzahl der aminierbaren Aldehyde sind bislang keine Beschränkungen bekannt. Die Aldehyde können ferner Substituenten tragen, welche sich unter den Bedingungen der hydrierenden Aminierung inert verhalten, beispielsweise Alkoxy-, Alkenyloxy-, Alkylamino- oder Dialkylaminogruppen. Sollen mehrwertige Aldehyde oder Ketaldehyde aminiert werden, so hat man es über die Steuerung der Reaktionsbedingungen in der Hand, Aminoalkohole, cyclische Amine oder mehrfach aminierte Produkte zu erhalten.

[0040] Bevorzugt werden beispielsweise die folgenden Aldehyde aminierend hydriert:

[0041] Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd, Isobutyraldehyd, Pivalinaldehyd, n-Pentanal, n-Hexanal, 2-Ethylhexanal, 2-Methylpentanal, 3-Methylpentanal, 4-Methylpentanal, Glyoxal, Benzaldehyd, p-Methoxybenzaldehyd, p-Methylbenzaldehyd, Phenylacetaldehyd, (p-Methoxy-phenyl) acetaldehyd, (3,4-Dimethoxyphenyl)acetaldehyd, 4-Formyltetrahydrofuran, 3-Formyltetrahydrofuran, 5-Formylvaleronitril, Citronellal, Acrolein, Methacrolein, Ethylacrolein, Citral, Crotonaldehyd, 3-Methoxypropionaldehyd, 3-Aminopropionaldehyd, Hydroxypropional-



dehyd, Dimethylolpropionaldehyd, Dimethylolbutyaldehyd, Furfural, Glyoxal, Glutaraldehyd sowie hydroformylierte Oligomere und Polymere, wie z. B. hydroformyliertes Polyisobuten (Polyisobutenaldehyd) oder durch Metathese von 1-Penten und Cyclopenten erhaltenes und hydroformyliertes Oligomer.

[0042] Als Aminierungsmittel bei der hydrierenden Aminierung von Aldehyden und Ketonen können sowohl Ammoniak als auch primäre oder sekundäre, aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Amine eingesetzt werden.

[0043] Bei Verwendung von Ammoniak als Aminierungsmittel werden die Carbonylgruppen zunächst in freie Aminogruppen ( $-NH_2$ ) umgewandelt. Die so gebildeten primären Amine können mit Hydroxyl- oder weiteren Carbonylgruppen zu den entsprechenden, gegebenenfalls symmetrischen, tertiären Aminen reagieren. Je nach Zusammensetzung des Reaktionsansatzes und je nach den angewandten Reaktionsbedingungen - Druck, Temperatur, Reaktionszeit, Molverhältnisse - lassen sich auf diese Weise je nach Wunsch bevorzugt primäre, sekundäre oder tertiäre Amine darstellen.

[0044] Aus Aldehyden oder Ketonen mit mehr als einer Aldehyd- oder Ketongruppe oder aus Ketoaldehyden lassen sich auf diese Weise durch intramolekulare hydrierende Aminierung zyklische Amine wie Pyrrolidine, Piperidine, Hexamethylenamine, Piperazine und Morpholine herstellen.

[0045] Ebenso wie Ammoniak lassen sich primäre oder sekundäre Amine als Aminierungsmittel verwenden.

[0046] Bevorzugt werden diese Aminierungsmittel zur Herstellung unsymmetrisch substituierter Di- oder Trialkylamine, wie z. B. Ethyldisopropylamin und Ethyldicyclohexylamin, verwendet. Bevorzugt werden beispielsweise die folgenden Mono- und Dialkylamine als Aminierungsmittel verwendet: Methylamin, Dimethylamin, Ethylamin, Diethylamin, Propylamin, Diisopropylamin, Butylamin, Pentylamin, Hexylamin und Cyclohexylamin.

[0047] Das Aminierungsmittel kann bezüglich der aminierend zu hydrierenden Carbonylgruppe in stöchiometrischer Menge eingesetzt werden. Bevorzugt wird jedoch mit einem Überschuß an Aminierungsmittel gearbeitet und zwar im allgemeinen mit einem mehr als 1,05 molaren Überschuß pro Mol aminierend zu hydrierender Carbonylgruppe. Speziell Ammoniak wird im allgemeinen mit einem 1,05 bis 250-fachen, bevorzugt 2 bis 100-fachen, insbesondere 2 bis 50-fachen molaren Überschuß pro Mol umzusetzender Carbonylgruppe eingesetzt. Höhere Überschüsse sowohl an Ammoniak als auch an primären oder sekundären Aminen sind möglich.

[0048] Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich diskontinuierlich oder bevorzugt kontinuierlich wie folgt durchführen, wobei der Katalysator bevorzugt als Festbett im Reaktor angeordnet ist.

[0049] Die Aminierung der Aldehydgruppen oder Ketongruppen des Edukts kann in der Flüssigphase oder in der Gasphase durchgeführt werden.

[0050] Üblicherweise arbeitet man bei der Umsetzung bei Temperaturen von 50 bis 250°C, bevorzugt 50 bis 200°C, insbesondere 60 bis 170°C.

[0051] Im allgemeinen wird die Reaktion bei einem Druck von 1 bis 400 bar (0,1 bis 40 MPa) ausgeführt. Bevorzugt werden Drücke von 10 bis 250 bar, insbesondere von 20 bis 200 bar, angewandt.

[0052] Die Anwendung höherer Temperaturen und eines höheren Gesamtdruckes ist möglich. Der Gesamtdruck im Reaktionsgefäß, welches sich aus der Summe der Partialdrücke des Aminierungsmittels, der Carbonylkompente, der gebildeten Reaktionsprodukte sowie des gegebenenfalls mitverwendeten Lösungsmittels bei den angegebenen Temperaturen ergibt, wird zweckmäßigerweise durch Aufpressen von Wasserstoff auf den gewünschten Reaktionsdruck eingestellt.

[0053] Der Wasserstoff wird der Reaktion im allgemeinen in einer Menge von 5 bis 400 Nl, bevorzugt in einer Menge von 60 bis 200 Nl pro Mol Carbonylkompente zugeführt, wobei die Literangaben jeweils auf Normalbedingungen umgerechnet wurden (S.T.P.).

[0054] Die Umsetzung erfolgt im allgemeinen ohne zusätzliches Lösungsmittel. Bei der Umsetzung hochmolekularer hochviskoser oder bei Raumtemperatur fester Ausgangsverbindungen oder der Umsetzung zu entsprechenden Propanolen kann es vorteilhaft sein, ein unter den Reaktionsbedingungen inertes Lösungsmittel, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Tetrahydrofuran, Dioxan, N-Methylpyrrolidon, Mithanol oder Ethylenglykoldimethylether, mitzuverwenden.

[0055] Es kann für die Selektivität des vorliegenden Verfahrens vorteilhaft sein, die Katalysatorformkörper im Reaktor mit inerten Füllkörpern zu vermischen, sie sozusagen zu "verdünnen". Der Anteil der Füllkörper in solchen Katalysatorzubereitungen kann 20 bis 80, besonders 30 bis 60 und insbesondere 40 bis 50 Volumenteile betragen.

[0056] Praktisch geht man bei der Durchführung im allgemeinen so vor, dass man dem Katalysator, der sich üblicherweise in einem bevorzugt von außen beheizten Festbettreaktor befindet, bei der gewünschten Reaktionstemperatur und dem gewünschten Druck den Aldehyd oder das Keton und das Aminierungsmittel simultan zuführt. Dabei belastet man den Katalysator im allgemeinen mit 0,01 bis 5, bevorzugt 0,05 bis 3, und besonders bevorzugt mit 0,1 bis 1,6 l Aldehyd oder Keton pro Liter Katalysator und Stunde. Hierbei ist es zweckmäßig, die Reaktanten bereits vor der Zuführung in das Reaktionsgefäß zu erwärmen.

[0057] Der Reaktor kann sowohl in der Sumpf- als auch in der Rieselfahweise betrieben werden, d. h. man kann die Reaktanten sowohl von unten nach oben als auch von oben nach unten durch den Reaktor leiten. Es versteht sich von selbst, dass sich das Verfahren sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich durchführen läßt. In beiden Fällen kann das überschüssige Aminierungsmittel zusammen mit dem Wasserstoff im Kreis geführt werden. Ist der Umsatz

bei der Reaktion nicht vollständig, so kann das nicht umgesetzte Ausgangsmaterial ebenfalls in die Reaktionszone zurückgeführt werden. Aus dem Reaktionsauszug werden, nachdem dieser zweckmäßigerweise entspannt worden ist, das überschüssige Aminierungsmitel und der Wasserstoff entfernt und die erhaltenen aminierten Produkte durch Destillation, Flüssigextraktion oder Kristallisation gereinigt. Das überschüssige Aminierungsmitel und der Wasserstoff werden vorteilhaft wieder in die Reaktionszone zurückgeführt. Das gleiche gilt für die eventuell nicht oder nicht vollständig umgesetzte Carbonylkomponente oder eine entsprechende durch Hydrierung entstandene Alkoholkomponente.

[0059] Das Im Zuge der Umsetzung gebildete Reaktionswasser wirkt sich im allgemeinen auf den Umsetzungsgrad, die Reaktionsgeschwindigkeit, die Selektivität und die Katalysatorstandzeit nicht störend aus und wird deshalb zweckmäßigerweise erst bei der destillativen Aufarbeitung des Reaktionsproduktes aus diesem entfernt.

[0059] Die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlichen Amine eignen sich u. a. als Zwischenprodukte bei der Herstellung von Kraftstoffadditiven (US-A-3 275 554; DE-A-21 25 039 und DE-A-36 11 230), Tensiden, Arznei- und Pflanzenschutzmitteln sowie von Vulkanisationsbeschleunigern.

## 15 Beispiele

### A) Herstellung von Katalysator A (erfindungsgemäß)

[0060] Eine wässrige Lösung aus Nickelnitrat, Kupfernitrat, Kobaltnitrat und Zirkoniumacetat, die 2,39 Gew.-% NIO, 2,39 Gew.-% CoO, 0,94 Gew.-% CuO und 2,82 Gew.-% ZrO<sub>2</sub> enthält, wurde gleichzeitig in einem Rührgefäß in einem konstanten Strom mit einer 20 Gew.-%igen wässrigen Natriumcarbonatlösung bei einer Temperatur von 70 °C, so gefüllt, dass der mit einer Glaselektrode gemessene pH-Wert von 7,0 aufrechterhalten wurde.

[0061] Die erhaltene Suspension wurde filtriert und der Filterkuchen mit vollentsalztem Wasser gewaschen bis die elektrische Leitfähigkeit des Filtrats ca. 20 mS betrug. Danach wurde der Filterkuchen bei einer Temperatur von 150 °C in einem Trockenschrank oder einem Sprühtrockner getrocknet. Das auf diese Weise erhaltene Hydroxidcarbonatgemisch wurde nun bei einer Temperatur von 500 °C über einen Zeitraum von 4 Stunden getempert.

[0062] Der so erhaltene Katalysator A hatte die Zusammensetzung:

28 Gew.-% NIO, 28 Gew.-% CoO, 11 Gew.-% CuO, und 33 Gew.-% ZrO<sub>2</sub>.

[0063] Das Katalysatorpulver wurde mit 3 Gew.-% Graphit vermischt und zu 5 x 3 mm-Tabletten verformt.

B) Herstellung von Katalysator B (gemäß EP-A-382 049, Seite 6; für Vergleichsversuch)

[0064] Eine wässrige Lösung aus Zirkonium-, Kupfer(II)-, Cobalt(II)- und Nickel(II)-salzen wurde simultan mit wässriger Natriumcarbonatlösung einer Dichte von 1,208 kg/l in eine Fällungsapparatur gepumpt, in der sich frisch gefälltes, in Wasser suspendiertes Zirkoniumdioxid befand. Der pH-Wert der Lösung wurde während der Fällung auf 8,0 konstant gehalten und nach Verbrauch der Metallsalzlösung durch Zugabe von wässriger Natriumcarbonatlösung auf pH 7,5 angehoben. Der Niederschlag wurde gewaschen, bei 120 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und bei 400 °C bis zur Gewichtskonstanz calciniert. Die erhaltene Katalysatormasse wurde vermahlen, mit 3 Gew.-% Graphit vermischt, tablettiert und nochmals bei 520 °C 3 Stunden calciniert.

[0065] Der so erhaltene Katalysator B hatte die Zusammensetzung:

76 Gew.-% ZrO<sub>2</sub>, 4 Gew.-% CuO, 10 Gew.-% CoO und 10 Gew.-% NIO.

### C) Mechanische Stabilität der erfindungsgemäßen Katalysatoren

[0066] Die mechanische Stabilität von Katalysatoren mit 11 Gew.-% CuO, 33 Gew.-% ZrO<sub>2</sub> und insgesamt 56 Gew.-% [NIO + CoO] mit unterschiedlichen NIO/CoO-Verhältnissen, hergestellt wie für Katalysator A) beschrieben, wurde ermittelt.

[0067] Hierzu wurden die Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen für 16 h wie folgt behandelt (= Kochtest) und danach auf ihre mechanischen Eigenschaften durch Ermittlung ihrer Seitendruckfestigkeit geprüft.

[0068] Dabei wurde so vorgegangen, dass ein Autoklav mit 30 g Katalysator (in einem Korb), 67 ml Isopropylamin, 67 ml Aceton und 16 ml Wasser befüllt wurde. Nach Verschließen des Autoklavs wurde der Autoklav mit Argon gespült. Der Autoklaveneinhalt wurde während der Reaktionszeit mit 700 Umdrehungen/Min. gerührt. Anschließend wurden 50 bar H<sub>2</sub> aufgepresst und der Reaktorinhalt innerhalb von 120 Minuten auf 130 °C gebracht. Der Druck wurde mit H<sub>2</sub> bis auf 200 bar erhöht und 16 h bei der jeweiligen Temperatur gerührt. Nach Abkühlen des Autoklavs wurde sehr langsam entspannt, um ein Sprengen der Katalysatorformkörper durch sich bei der Entspannung ausdehnende gasförmige Reaktanten im Formkörper zu verhindern.

[0069] Nach Ausbau wurden die Tabletten auf ihre Härte durch Messung der Seitendruckfestigkeit überprüft.

[0070] Ergebnisse:

CoO-Gehalt des Katalysators in Gew.-%, wobei [NiO + CoO] = 56 Gew.-%	CoO-Gehalt bezogen auf den [NiO + CoO] -Gesamtgehalt in Gew.-%	Seitendruckfestigkeit (in N) nach Durchführung des Kochtests
0	0,0	4
5	8,9	9
12	21,4	13
28	50,0	27

[0071] Die Seitendruckfestigkeit der Katalysatorformkörper steigt mit zunehmendem CoO/NiO-Verhältnis an.

[0072] Für das erfindungsgemäße Verfahren sind Katalysatoren bevorzugt, die nach dem oben definierten Kochtest eine Seitendruckfestigkeit von mindestens 5 Newton, insbesondere von mindestens 10 Newton, ganz besonders von mindestens 20 Newton, aufweisen.

[0073] Die Seitendruckfestigkeit wurde wie folgt bestimmt:

[0074] Die Katalysatortablette wurde zwischen zwei parallelen Platten auf der Mantelseite mit zunehmender Kraft belastet, bis Bruch eintrat. Die beim Bruch registrierte Kraft ist die Seitendruckfestigkeit. Die Bestimmung erfolgte auf einem Prüfgerät der Firma Zwick, Ulm, mit feststehendem Drehteller und frei beweglichem, vertikalem Stempel, der den Formkörper gegen den feststehenden Drehteller drückte. Der frei bewegliche Stempel war mit einer Druckmessdose zur Aufnahme der Kraft verbunden. Das Gerät wurde durch einen Computer gesteuert, welcher die Meßwerte registrierte und auswertete. Aus einer gut durchmischten Katalysatorprobe wurden 25 einwandfreie (d.h. rissfrei und ohne abgestoßenen Kanten) Tabletten entnommen, deren Seitendruckfestigkeiten einzeln ermittelt und anschließend gemittelt.

Beispiel 1:

Kontinuierliche Aminierung von Cyclopentanen

[0075] Ein kontinuierlich betriebener Hochdruckreaktor wurde mit 500 cm<sup>3</sup> Katalysator A gefüllt und stündlich in Sumpfpfahweise mit 300 cm<sup>3</sup> Cyclopentanen und 750 g flüssigem Ammoniak beschickt. Die Katalysatortemperatur wurde auf 150 °C und der Druck im Reaktor, durch gleichzeitiges Aufpressen von Wasserstoff, auf 200 bar eingestellt. Aus dem Reaktionsaustag wurde nach dessen Entspannung überschüssiges Ammoniak abdestilliert. Die gesammelten Reaktionsausträge wurden gaschromatographisch analysiert: Cyclopentylamin wurde in einer Ausbeute von 98,1% erhalten.

Beispiel 2:

Diskontinuierliche Aminierung von  $\alpha$ -Tetralon

[0076] Ein 300 ml-Autoklav mit Magnetrührer und Katalysatorkorb wurde mit 30 ml  $\alpha$ -Tetralon und 30 ml Katalysator A befüllt. Anschließend wurden 70 ml Ammoniak aufgepresst. Unter Rühren wurde mit Wasserstoff auf 100 bar nachgepresst, auf 100 °C erwärmt und mit Wasserstoff auf 200 bar nachgepresst. Es wurde 12 h bei 100 °C geführt. Der Reaktionsaustag wurde gaschromatographisch vermessen (Säule Rtx-5- Amin). Das Amin 1,2,3,4-Tetrahydro-1-naphthylamin wurde in einer Ausbeute von 97,9 % erhalten.

Beispiel 3:

[0077] Kontinuierliche Aminierung von p-Methoxybenzaldehyd (Anisaldehyd) zu p-Methoxybenzylamin

[0078] Eine kontinuierliche betriebene Laborapparatur (gerader Durchgang, 100 ml Katalysatorvolumen) wurde mit Katalysator A befüllt. Anschließend wurde Ammoniak kalt aufgepreßt (30 bar) und der Reaktor auf 130 °C erwärmt. Mit Wasserstoff wurde ein Druck von 200 bar eingestellt.

a) 65,5 g/h Anisaldehyd und 53 g/h Ammoniak wurden mit 20 Ni/h Wasserstoff bei 130°C von unten nach oben über den Kontakt gefahren: Ausbeute 98,6 %.

b) 67,5 g/h Anisaldehyd und 53 g/h Ammoniak wurden mit 20 Ni/h Wasserstoff bei 120°C von unten nach oben

über den Kontakt gefahren: Ausbeute 99,2 %.

c) 32,7 g/h Anisaldehyd und 26 g/h Ammoniak wurden mit 20 Nl/h Wasserstoff bei 130°C von unten nach oben über den Kontakt gefahren: Ausbeute 98,5 %.

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel):

[0079] Beispiel Nr. 1 zur kontinuierlichen Aminierung von Cyclopentanon wurde wie beschrieben durchgeführt, mit dem Unterschied, dass der Katalysator B eingesetzt wurde.

[0080] Der Katalysator war nach einer Versuchsdauer von wenigen Tagen (< 10) zerfallen, was also eine ungenügende mechanische Stabilität auf, und war deswegen nicht geeignet.

Beispiel 5:

Kontinuierliche Aminierung von  $\alpha$ -Indanon

[0081] Ein kontinuierlich betriebener Hochdruckreaktor wurde mit 250 cm<sup>3</sup> Katalysator A gefüllt und bei 130°C und 100 bar stündlich in Sumpffahrweise mit 32 g einer methanolischen  $\alpha$ -Indanon-Lösung (80 Gew.-% Indanon), 55 ml flüssigem Ammoniak und 15 Nl Wasserstoff beschickt. Überschüssiger Ammoniak und Methanol wurden anschließend abdestilliert. Die gesammelten Reaktionsausträge wurden gaschromatographisch analysiert: 1-Aminindan wurde in einer Ausbeute von 91,8 % erhalten.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Aminen durch Umsetzung von Aldehyden oder Ketonen bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck mit Stickstoffverbindungen, ausgewählt aus der Gruppe Ammoniak, primäre und sekundäre Amine, und mit Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse des Katalysators nach dessen Herstellung und vor der Behandlung mit Wasserstoff

22 bis 45 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Zirkoniums, berechnet als ZrO<sub>2</sub>.

1 bis 30 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, berechnet als CuO,

5 bis 50 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Nickels, berechnet als NiO, wobei das Molverhältnis von Nickel zu Kupfer größer 1 ist,

5 bis 50 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kobalts, berechnet als CoO,

0 bis 5 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Molybdäns, berechnet als MoO<sub>3</sub>.

und 0 bis 10 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Aluminiums und/oder Mangans, berechnet als Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw. MnO<sub>2</sub>, enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse des Katalysators nach dessen Herstellung und vor der Behandlung mit Wasserstoff

22 bis 39 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Zirkoniums, berechnet als ZrO<sub>2</sub>.

2 bis 25 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, berechnet als CuO,

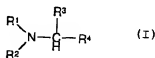
15 bis 45 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Nickels, berechnet als NiO, wobei das Molverhältnis Nickel zu Kupfer größer 1 ist,

20 bis 45 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kobalts, berechnet als CoO,

0 bis 5 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Molybdäns, berechnet als MoO<sub>3</sub>.

und 0 bis 10 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Aluminiums und/oder Mangans, berechnet als  $Al_2O_3$  bzw.  $MnO_2$ , enthält.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse des Katalysators nach dessen Herstellung und vor der Behandlung mit Wasserstoff 25 bis 39 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Zirkoniums, berechnet als  $ZrO_2$ , enthält.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse des Katalysators nach dessen Herstellung und vor der Behandlung mit Wasserstoff 5 bis 15 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, berechnet als  $CuO$ , enthält.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse des Katalysators nach dessen Herstellung und vor der Behandlung mit Wasserstoff in Summe 35 bis 69 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Nickels, berechnet als  $NiO$ , und sauerstoffhaltige Verbindungen des Kobalts, berechnet als  $CoO$ , enthält, wobei der Gehalt an sauerstoffhaltigen Verbindungen des Kobalts, berechnet als  $CoO$ , bezogen auf die Summe an sauerstoffhaltigen Verbindungen des Nickels, berechnet als  $NiO$ , und sauerstoffhaltigen Verbindungen des Kobalts, berechnet als  $CoO$ , mindestens 12,0 Gew.-%, insbesondere mindestens 40 Gew.-%, beträgt.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse des Katalysators nach dessen Herstellung und vor der Behandlung mit Wasserstoff 0,1 bis 5 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Molybdäns, berechnet als  $MoO_3$ , enthält.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung bei Drücken von 0,1 bis 40 MPa durchführt.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung bei Temperaturen von 50 bis 250°C durchführt.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man den Katalysator in Form von Formkörpern einsetzt.
10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9 zur Herstellung von Aminen der Formel I



in der

$R^1, R^2$

Wasserstoff,  $C_{1-20}$ -Alkyl,  $C_{3-12}$ -Cycloalkyl, Aryl,  $C_{7-20}$ -Arylalkyl und  $C_{7-20}$ -Alkylaryl oder gemeinsam  $(CH_2)_l \cdot X$ ,  $(CH_2)_m$ .

$R^3, R^4$

Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Hydroxyalkyl, Aminoalkyl, A1kanolaminoalkyl, Alkoxyalkyl, Dialkylaminoalkyl, Alkylaminoalkyl,  $R^5 \cdot (OCR^6R^7CR^8R^9)_n \cdot (OCR^6R^7)$ , Aryl, Heteroaryl, Arylalkyl, Heteroarylalkyl, Alkylaryl, Alkylheteroaryl und  $Y \cdot (CH_2)_m \cdot NR^5 \cdot (CH_2)_q$  oder gemeinsam  $(CH_2)_l \cdot X \cdot (CH_2)_m$  oder

$R^2$  und  $R^4$

gemeinsam  $(CH_2)_l \cdot X \cdot (CH_2)_m$ .

$R^5, R^{10}$

Wasserstoff,  $C_{1-4}$ -Alkyl,  $C_{7-40}$ -Alkylphenyl,

EP 1 106 600 A2

$R^6, R^7, R^8, R^9$   
Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

X  
 $CH_2$ ,  $CHR^5$ , Sauerstoff, Schwefel oder  $NR^5$ ,

Y  
 $N(R^{10})_2$ , Hydroxy,  $C_{2-20}$ -Alkylaminoalkyl oder  $C_{3-20}$ -Dialkylaminoalkyl,

n  
eine ganze Zahl von 1 bis 30 und

j, k, l, m, q  
eine ganze Zahl von 1 bis 4  
bedeuten, durch Umsetzung von Aldehyden oder Ketonen der Formel II bzw. III



(II)



(III)

mit Stickstoffverbindungen der Formel IV



(IV)